

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-199164

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/30

(21)Application number : 2000-008856

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.2000

(72)Inventor : AONO TOSHIKI

(54) RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording material, which can prevent cracks from developing during a storage under lowly humid conditions or the like while curlings are prevented from occurring.

SOLUTION: In the recording material having at least an image recording layer and a protective layer on a support, the total coated dry thickness in the image recording layer side is made thicker than 15 μm and a swelling inorganic lamellar compound. Or, in the recording material having at least the image recording layer and the protective layer on the support, a second protective layer is provided between the image recording layer and the protective layer under the conditions that the total coated dry thickness in the image recording layer side is made thicker than 15 μm and the swelling inorganic lamellar compound is included in the second protective layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-199164
(P2001-199164A)

(43) 公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)		
B 4 1 M	5/26	B 4 1 M	5/18	1 0 1 E	2 H 0 2 6
	5/30			E	
				D	
				1 0 2 S	
				1 0 3	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 23 頁)					

(21) 出願番号 特願2000-8856 (P2000-8856)

(22) 出願日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青野 俊明

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 2H026 AA07 AA11 BB01 BB41 DD32
FF07 FF11 FF13

(54) 【発明の名称】 記録材料

(57) 【要約】

【課題】 カーリングを防止しつつ、低湿条件下での保存時のひび割れ等を防止することができる記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも画像記録層と保護層を有する記録材料において、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが15 μ m以上であって、前記保護層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする記録材料、及び支持体上に少なくとも画像記録層と保護層及び前記画像記録層と前記保護層との間に第2保護層を有する記録材料において、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが15 μ m以上であって、前記第2保護層に膨潤性無機層状化合物を含有する記録材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも画像記録層と保護層を有する記録材料において、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが $15\mu\text{m}$ 以上であって、前記保護層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする記録材料。

【請求項2】 支持体上に少なくとも画像記録層と保護層及び前記画像記録層と前記保護層との間に第2保護層を有する記録材料において、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが $15\mu\text{m}$ 以上であって、前記第2保護層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする記録材料。

【請求項3】 前記画像記録層が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層(A)と、最大吸収波長が $360\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含む感熱記録層(B)と、最大吸収波長が $400\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(C)とからなり、前記第2保護層が前記感熱記録層上に設けられた光透過率調整層であって、該光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする請求項2に記載の記録材料。

【請求項4】 前記画像記録層が、最大吸収波長が $340\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(D)と、最大吸収波長が $360\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(E)と、最大吸収波長が $400\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(F)とからなり、前記第2保護層が前記画像記録層上に設けられた光透過率調整層であって、該光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする請求項2に記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は記録材料に関し、さらに詳しくは低温下での画像記録層や保護層のひび割れを防止するのに好適な記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】感熱記録はその記録装置が簡便で信頼性が高くメンテナンスが不要であることから近來発展してきており、その感熱記録材料としては従来から電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したものなどが広く知られている。感熱記録材料、特に、多色の感熱記録材料では各感熱記録層の混色を防止するため、感熱記録層と感熱記録層との間に、中間層が設け

られる。この中間層は、発色物質の透過を抑制して混色を防止するだけでなく、酸素の透過を抑制して、光と酸素とによる地肌部の着色や、画像部の変色や褪色を防止するという機能をも有している。また、光定着性を高めるために、感熱記録層と保護層との間に光透過率調整層が設けられることがある。

【0003】このような感熱記録材料においては、支持体の感熱記録層側に形成される塗布層が $15\mu\text{m}$ 以上になるものがあり、これらの感熱記録材料では、低温条件下で保存すると、記録材料に曲げの力がかかると、ひび割れを起こしやすくなる。特に記録層に固形分散物やマイクロカプセル類を含有する感熱記録材料や保護層に顔料類を含有する感熱記録材料においてはその傾向が大きい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、特開平8-282112号公報にて感熱記録材料のバック層に膨潤性無機層状化合物を含有させることにより表面側へのカーリングを防止できることを開示した。しかしながら、その後研究で保護層、または第2保護層に膨潤性無機層状化合物を用いても表面層側・裏面層側の両方のカーリングを抑制できることを見出した。したがって、本発明の目的は、カーリングを防止しつつ低温条件下に保存した場合にもひび割れが生じにくい記録材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記した目的は、(1)支持体上に少なくとも画像記録層と保護層を有する記録材料において、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが $15\mu\text{m}$ 以上であって、前記保護層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする記録材料、及び(2)支持体上に少なくとも画像記録層と保護層及び前記画像記録層と前記保護層との間に第2保護層を有する記録材料において、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが $15\mu\text{m}$ 以上であって、前記第2保護層に膨潤性無機層状化合物を含有することを特徴とする記録材料によって達成される。(2)の記録材料においては、特に前記画像記録層が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層(A)と、最大吸収波長が $360\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含む感熱記録層(B)と、最大吸収波長が $400\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(C)とからなり、前記第2保護層が前記感熱記録層上に設けられた光透過率調整層であって、該光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有するカラー感熱記録材料が好ましい。また、(2)の記録材料においては、前記画像記録層が、最大吸収波長が $340\pm 20\text{nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して

呈色するカプラーを含有する感熱記録層(D)と、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(E)と、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層(F)とからなり、前記第2保護層が前記感熱記録層上に設けられた光透過率調整層であって、該光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有するカラー感熱記録材料が好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

(1) 本発明の記録材料は、支持体上に少なくとも画像記録層と保護層を有する記録材料、または(2)支持体上に少なくとも画像記録層と保護層及び前記画像記録層と前記保護層との間に第2保護層を有する記録材料であって、前記画像記録層側の全塗布乾燥厚みが $15 \mu\text{m}$ 以上である。この全塗布乾燥厚みとは、画像記録層側に形成される各々の層の合計の塗布乾燥厚みであり、したがって、支持体の裏面に形成されるバックコート層の厚みは含まない。

【0007】画像記録層側の全塗布乾燥厚みが $15 \mu\text{m}$ 以上の記録材料、とくに感熱記録材料において、低温条件下で保存するとき、記録材料に曲げの力がかかると、ひび割れを起りやすくなるが、本発明の記録材料ではこのような現象は起りにくくなる。(1)記録材料においては、保護層に膨潤性無機層状化合物が含有され、

(2)記録材料においては、第2保護層に膨潤性無機層状化合物が含有される。

【0008】本発明において、膨潤性無機層状化合物としては、特に水膨潤性の合成雲母が好ましい。本発明で使用する水膨潤性の合成雲母としては、一般式 $A(B, C)_{2-3}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔但し、AはK, Na, Caの何れか、B及びCは、Fe II, Fe III, Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSi又はAlである〕で表される雲母群が挙げられる。

【0009】上記雲母群において、Naテトラシリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na又はLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/6}Mg_{2/3}Li_{1/6}(Si_4O_{10})F_2$ 等の水膨潤性雲母が挙げられる。本発明においては、合成層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。

【0010】本発明で使用する水膨潤性の合成雲母のアスペクト比は50以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。尚、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比である。アスペクト比が大きい程、ひび割れ防止、カーリング防止の効果が大き

い。本発明で使用する水膨潤性の合成雲母の粒子径は、その平均長径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である。又、該粒子の平均の厚さは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。

【0011】保護層(第2保護層を含む)における膨潤性無機層状化合物、特に水膨潤性の合成雲母の使用量は、バインダーの量に対し、重量比で $1 \sim 40$ 重量%、好ましくは $1.5 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $2/20$ 重量%である。保護層における膨潤性無機層状化合物の量が1重量%よりも少ないと、本発明の所期するひび割れ防止の効果がなく、40重量%を超えると、光沢性が低下することがある。

【0012】また、保護層には、無機超微粒子を含有することができる。無機超微粒子とは、平均一次粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の無機微粒子を指し、平均一次粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であれば特に制限はないが、分散液での最大粒子径(分散液中での粒径分布の大きい方のしきい値)が $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.35 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、分散液での粒子径が $0.35 \mu\text{m}$ 以上の(凝集)粒子の頻度が5%以下、好ましくは1%以下であり、 $0.25 \mu\text{m}$ 以上の(凝集)粒子の頻度が5%以下であることが特に好ましい。なお、粒子径は公知の方法、例えばCOULTER N4型サブミクロン粒径分析装置(日科機)などにより測定することができる。

【0013】無機超微粒子としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ、又はアルミナの無機超微粒子が好ましく、この中でも、硫酸バリウム、コロイダルシリカ、酸化ジルコニウム、およびアルミナが特に好ましい。

【0014】また、上記無機超微粒子は、それぞれ単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。特に、コロイダルシリカは活性が高く、多層同時塗布を行う際に組合せによっては他層の化合物との相互作用により塗布ムラを生じ、得られる感熱記録材料の表面平滑性が損なわれる場合がある。従って、コロイダルシリカを用いる場合には、コロイダルシリカと他の無機超微粒子とを併用するのが好ましく、その配合割合(コロイダルシリカ/他の無機超微粒子)は重量比で $1/9 \sim 6/4$ が好ましく、 $2/8 \sim 5/5$ の配合割合がさらに好ましい。また、併用する無機超微粒子の組合せとしては、コロイダルシリカと硫酸バリウムとの組合せが好ましく、コロイダルシリカと硫酸バリウムとを $2/8 \sim 5/5$ の配合割合で併用するのがより好ましい。

【0015】本発明において、無機超微粒子の保護層への添加量はバインダーに対して、 $10 \sim 100$ 重量%、好ましくは $20 \sim 60$ 重量%である。無機超微粒子の添加量が10重量%より少ないと無機超微粒子の添加効

果が不十分になり、 1 g/m^2 を超えると光沢性が低下する場合がある。

【0016】本発明の保護層を形成するための塗布液に、この無機超微粒子を配合する方法としては、微粒子同士の凝集を防止し、樹脂粒子表面への均一な吸着を達成するために、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールのような水性分散樹脂とともに樹脂溶液として配合する方法、コロイド分散物を各種ミル等で調製したのち配合する方法などを採用することが、効果及び製造上の観点から好ましい。

【0017】また、保護層におけるバインダーとしては、例えば、シリコーン変性ポリマー、ゼラチン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん類、寒天、 κ -カラギナン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系化合物、アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。中でも、本発明者等が出願した特願平10-297396号に記載のアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが好ましく、必要に応じて、他の上記バインダーを併用してもよい。

【0018】前記アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いると、保護層の表面にアルキル基が配向され易く、該表面は、対感熱ヘッドの動摩擦係数を低下して印画故障を低減するとともに、印画面の平滑性（光沢性）及び発色濃度の向上を図ることができる。また、保護層表面の静摩擦係数が低下すると、プリンタ等で記録する際における、感熱記録材料等のメディアの走行性を良好とすることができる。さらに、アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコール系の特徴である耐光性、被膜強度に優れるという特性をも発揮するとともに、表面に疎水性基が配向することによる耐水性の向上にも寄与する。

【0019】保護層中における、前記アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの含有量としては、保護層のバインダーの全重量に対して50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。前記含有量が、50重量%未満であると、アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いたことによる、既述の特性が十分に得られないことがある。

【0020】保護層に用いる水性バインダーとしては、シリコーン変性ポリマーも好ましい。前記シリコーン変性ポリマーとしては、シリコーングラフトポリマー、シリコーンブロックポリマー、シリコーン変性アクリルポリマー、シリコーン変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。更に上記の中でも、シリコーングラフトポリマーが好ましく、該シリコーングラフトポリマーとして

は、シリコーングラフトアクリルポリマー、シリコーングラフト変性ポリビニルアルコールが好適に挙げられる。即ち、シリコーン変性ポリマーを構成する幹ポリマーの特徴としては、造膜性、耐熱性、耐光性に優れ、被膜強度に優れる高いTg（ガラス転移点）を有する樹脂特性をもつものであればいずれの樹脂でもよいが、中でも特に、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。本発明者等が出願した特願平9-83052号に記載のシリコーン変性ポリマーの具体例が本発明においても好適に用いることができる。

【0021】シリコーン変性ポリマーのTg（ガラス転移点）としては、60℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、100℃以上が最も好ましい。前記Tg（ガラス転移点）が60℃未満であると、印字時のヘッドとの滑性が低下することがある。

【0022】保護層のバインダー中における、シリコーン変性ポリマーの含有量としては、5～100重量%が好ましく、50～90重量%がより好ましい。前記含有量が、5重量%未満であると、既述のシリコーン変性ポリマーによる特性、即ち、耐熱性、耐光性、被膜強度が十分に得られないことがある。

【0023】前記他の水性バインダー成分のように、地肌部及び印画面において表面平滑性が高く、光沢性に優れる点で、セット乾燥可能な水溶性のポリマーは好適である。セット乾燥可能な水溶性ポリマーとは、加熱時（例えば、40℃前後）では所定の粘度を呈して塗布が可能となり、その後冷却（例えば、5℃～15℃）すると粘度が上昇し流動状態が停止してゲル化する水溶性ポリマーを意味する。

【0024】中でも、シリコーン変性ポリマーとの相溶性に優れる点で、ゼラチンが特に好ましい。ゼラチンとシリコーン変性ポリマーとを用いる場合、その比率（シリコーン変性ポリマー/ゼラチン）としては、重量比で50/50～90/10が好ましい。

【0025】また、前記水性バインダーのうち、前記ポリビニルアルコール系化合物を用いる場合、シリコーン変性ポリマーとの相溶性の観点から、シラノール変性ポリビニルアルコールが好ましく、また、該シラノール変性ポリビニルアルコールは、ゲル化剤としてのホウ酸又はその塩と併用することにより、セット乾燥可能な水溶性ポリマーとして使用することができる。シラノール変性ポリビニルアルコールとシリコーン変性ポリマーとを用いる場合、その比率（シリコーン変性ポリマー/シラノール変性ポリビニルアルコール）としては、重量比で5/95～95/5が好ましく、50/50～90/10がより好ましい。

【0026】前記シリコーン変性ポリマーは、単独ではセット乾燥が難しく、上記したセット乾燥可能な水溶性ポリマーと併用することによって保護層の形成が容易となる。このような方法で形成される保護層の場合、保護

10

20

30

40

50

層の表面付近に比較的高いT_g（ガラス転移点）のシリコーン変性ポリマーが配向されやすくなる。したがって、保護層の表面側では、硬度が高く、感熱記録ヘッド等の粘着、カス付着等を防止することができ、かつ、感熱記録ヘッド等による保護層表面の平滑処理効果が付与され、感熱記録ヘッド等の追従性が良好で印字故障が無く発色濃度を高めることが可能となる。

【0027】前記水性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョン等を使用することもできる。前記合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョンを構成する単量体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0028】また、シリコーン変性ポリマー及び／又は水性バインダーには、これらと架橋反応する架橋剤を併用することが好ましい。さらに、シリコーン変性ポリマー及び／又は水性バインダーは、官能基としてカルボキシ基、アミノ基、アンモニウム塩基、ヒドロキシ基、スルフィン酸（又はその塩）基、スルホン酸（又はその塩）基及びグリシジル基より選ばれる少なくとも1種の官能基を有することが望ましい。

【0029】前記架橋剤としては、例えば、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドスターチ等）、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤、メチル化メラミン、ブロックドイソシアネート、メチロール化合物、カルボジイミド樹脂等を使用することができる。中でも、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤が好適である。

【0030】前記変性ポリビニルアルコールの中でも、特にシラノール変性ポリビニルアルコールは好ましく、これはそれ自体で耐水性等を向上させることができ、該耐水性をさらに向上させる目的で、シラノール変性ポリビニルアルコールと共に架橋剤及びその反応を促進する触媒を用いることが有効である。

【0031】また、保護層には、上記の成分の他に顔料、潤滑剤、界面活性剤、マット剤等を加えることができ、顔料には有機顔料、無機顔料等が使用できる。前記潤滑剤としては、シリコーンオイル、ワックス等が挙げられる。前記シリコーンは、非水溶性の場合、エマルジョンとして添加し、水溶性の場合、そのまま塗布液にブレンドして用いることができる。

【0032】前記ワックスとしては、常温下では固体状態にあり、かつ30～200℃に融点を有する化合物

で、天然ワックス及び合成ワックスのいずれをも好適に用いることができる。前記天然ワックス及び合成ワックスとしては、既述の固体分散物に使用可能なものと同様のものを用いることができ、中でも、50～150℃に融点を持つものが好ましい。

【0033】前記マット剤としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られる澱粉等の微粒子のほか、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ（メタ）アクリレート樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート樹脂、塩化ビニル又は酢酸ビニル等の共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等が挙げられる。前記マット剤は、1種のみならず、2種以上を併用することもできる。

【0034】保護層塗液は、感熱記録層上にバーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等の装置を用いて塗布、乾燥され、本発明の保護層を得る。但し、保護層は記録層と同時に塗布しても構わないし、また感熱記録層塗布後、一旦感熱記録層を乾燥させ、その上に塗布しても構わない。保護層の乾燥塗布量は、0.1～3g/m²が好ましく、さらに好ましくは0.3～2.0g/m²である。塗設量が大きいと著しく熱感度が低下してしまうし、あまりに低い塗設量では保護層としての機能（耐摩擦性、潤滑性、耐傷性等）を発揮できない。また、保護層塗布後、必要に応じてキャンデラー処理を施しても良い。

【0035】次に本発明の記録材料においては、画像記録層と保護層との間の中間層に膨潤性無機層状化合物が含有される。この中間層としては、例えば、2つ以上の記録層と保護層との間に形成される中間層、特にフルカラーの感熱記録層の場合、支持体上に光定着型感熱記録層と光定着する波長領域における光透過率が定着後に減少する光透過率調整層を有し、この上に保護層を有する感熱記録材料において、前記光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有させることができる。

【0036】本発明において、中間層としての光透過率調整層に含有される膨潤性無機層状化合物の添加量は、光透過率調整層におけるバインダーに対して、1～10重量%、好ましくは2～50重量%、より好ましくは3～30重量%である。膨潤性無機層状化合物の添加量が1重量%よりも少ないと、本発明の所期するひび割れの防止効果が低く、100重量%よりも多いと表面平滑性が低下し光沢性が悪化するという問題がある。

【0037】本発明において、膨潤性無機層状化合物を含有する光透過率調整層は、酸素遮断性を有すると共に紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので、光透過率が高く、光定着型感

熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、また、可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障は生じない。

【0038】この紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。光透過率調整層の特性は、光定着型感熱記録層の特性に応じて任意に選定することができる。

【0039】本発明の第2保護層に使用する水性ポリマーは、特に制限はなく、ポリビニルアルコール系、ポリアミド系、アミド基及びカルボキシル基を有するポリマー等の水性ポリマーを用いることができる。この中でも、常温での低酸素透過率と、ほう酸またはその塩の添加によるセット乾燥が可能になる点で、ポリビニルアルコール系の水性ポリマーが好ましく、モノマー単位として、少なくともビニルアルコールを70%以上含有する変性ポリビニルアルコールがより好ましい。また、変性ポリビニルアルコールの中でも、隣接層との密着性の点で、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、およびエポキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0040】また、膨潤性無機層状化合物、特に水膨潤性の合成雲母を含有させた第2保護層は、層の透明性を悪化させることがなく、発色物質に対するバリアー性能が良好であるので、水溶性高分子等のバインダーのみからなる第2保護層の厚さの5~45%で同等のバリアー性能を有する。すなわち、バリアー性能を高めることで、第2保護層の膜厚を薄くすることができ、シャープネス、感度（印字スピード）、記録材料の耐カーリング性をも改善することができる。

【0041】本発明の画像記録層は、モノカラーの感熱記録層でも良いが、フルカラーの感熱記録層が好ましく、また、支持体上にジアゾニウム塩化合物とカップリング反応するカプラーとバインダーとを主成分とする感熱記録層を少なくとも一層有するものが望ましい。特に、感熱記録層はシアン、イエロー、マゼンタともにジアゾ系で形成された感熱記録層を有するものが望ましい。

【0042】本発明における感熱記録層において、各感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料が得られる。すなわち、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選べばフルカラーの画像記録が可能となる。この場合、支持体面に直接、積層（感熱記録層の最下層）される感熱記録層の発色機構は、電子供与性染料と

電子受容性染料からなる発色系、例えば、ジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応呈色するカプラーとからジアゾ発色系、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反応して脱離反応を起こし発色する発色系等のいずれでもよいが、ジアゾ発色系が望ましく、この感熱記録層上に最大吸収波長が異なるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを各々含有する光定着型感熱記録層を2層設け、この層上に膨潤性無機層状化合物を含有する光透過率調整層（第2保護層）、最外保護層を設けるのが望ましい。

【0043】本発明において上記の感熱記録層を積層してもよく、各感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料を得ることもできる。その層構成は特に限定されるものではないが、特に感光波長の異なる2種のジアゾニウム塩化合物とそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層2層と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料及び、感光波長の異なる三種のジアゾニウム塩化合物とそれぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層3層を積層した多色感熱記録材料が好ましいが、特に後者がより好ましい。

【0044】また、画像記録層が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含有する感熱記録層（A）と、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含む感熱記録層（B）と、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層（C）とからなり、前記第2保護層が前記感熱記録層上に設けられた光透過率調整層であって、該光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有する感熱記録材料、及び画像記録層が、最大吸収波長が $340 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層（D）と、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層（E）と、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層（F）とからなり、前記第2保護層が前記画像記録層上に設けられた光透過率調整層であって、該光透過率調整層に膨潤性無機層状化合物を含有する感熱記録材料が特に好ましい。

【0045】本発明において、感熱記録層に用いられる発色成分としては、従来公知のものが使用できるが、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した

もの、または電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したものが好ましく、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する感熱記録層に用いられる化合物としては、ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と反応して色素を形成しうるカプラーのほか、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を促進する塩基性物質等が挙げられる。ジアゾニウム塩化合物とは以下に表される化合物であり、これらはAr部分の置換基の位置や種類によってその最大吸収波長を制御することができるものである。

【0046】

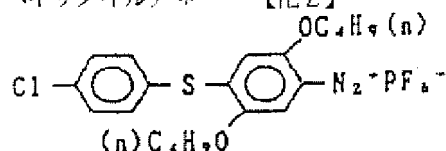
【化1】



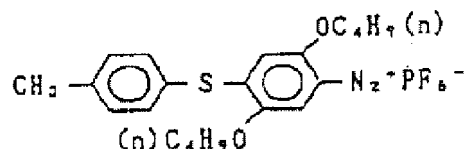
【0047】 Arはアリール基を、X⁻は酸アニオンを表す。

【0048】 本発明におけるジアゾニウム塩化合物の具体的化合物としては、4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル) *

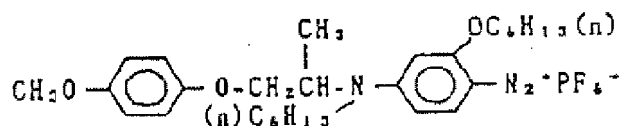
D-1



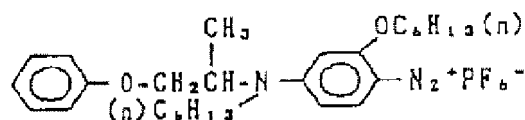
D-2



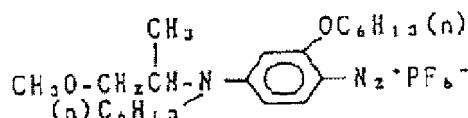
D-3



D-4



D-5



【0050】 これらのジアゾニウム塩化合物のうち本発 50 明において特に好ましい化合物としては、300~40

* ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゼンジアゾニウム、3-クロロ-4-ジオクチルアミノ-2-オクチルオキシベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウムなどの酸アニオン塩および下記のジアゾニウム塩化合物D-1~D-5が挙げられる。また、ジアゾニウム塩化合物は、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩が特に好ましい。

【0049】

【化2】

0 nmの波長の光により光分解する4-(N-(2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウムや上記具体例D-3～D-5に示す化合物が挙げられる。ここでいうジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長はそれぞれの化合物を0.1 g/m²から1.0 g/m²の塗膜にしたものを分光光度計(Shimadzu MP S-2000)により測定したものである。

【0051】本発明に用いられる上記ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラーとしては、レゾルシン、フルルグルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフト

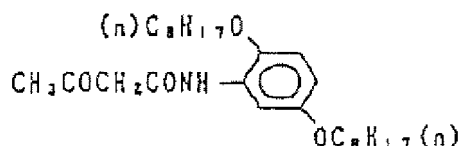
10

20

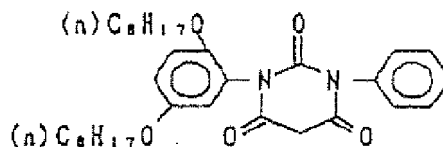
エ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、及び以下に示すC-1～C-6の化合物等が挙げられる。これらのカプラーを2種以上併用することにより目的の発色色相を得ることもできる。

【0052】

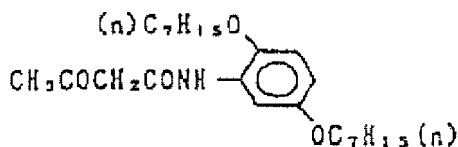
【化3】

15
C - 1

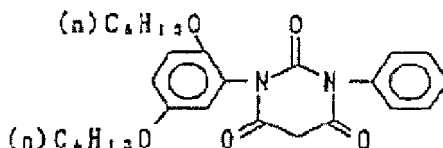
C - 2



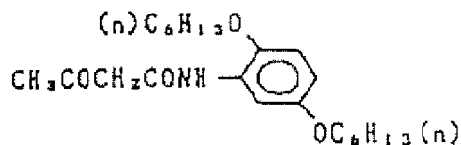
C - 3



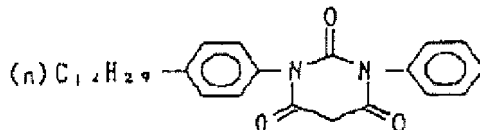
C - 4



C - 5



C - 6



【0053】塩基性物質としては、無機あるいは有機の塩基性化合物のほか、加熱時に分解等を生じアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものには、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、

メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフリル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾ

ールなどがある。これらは、2種以上併用することができる。

【0054】本発明で用いられる電子供与性染料前駆体としては、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物などが挙げられ、とりわけトリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が発色濃度が高く有用である。これらの一部を例示すれば、3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルパイオレットラクトン)、3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクトム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクトム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチル-スピロジナフトピラン、3-エチル-スピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-スピロジナフトピラン、3-ベンジル-スピロジナフトピラン、3-プロピル-スピロジベンゾピラン等が挙げられる。

【0055】電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。これらの一部を例示すれば、2, 2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2, 2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロ

キシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸およびその多価金属塩、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸およびその多価金属塩、3-α, α-ジメチルベンジルサリチル酸およびその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノールなどが挙げられる。

【0056】増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、α-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフトエ酸フェニルエステル、α-ヒドロキシ-β-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール-(p-クロロベンジル)エーテル、1, 4-ブタンジオールフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p-トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-クロロフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル等が挙げられる。

【0057】本発明において、上記のジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラー、塩基性物質、および電子供与性無色染料、電子受容性化合物、増感剤の使用形態については特に限定されない。すなわち、(1)固体分散して使用する方法、(2)乳化分散して使用する方法、(3)ポリマー分散して使用する方法、(4)ラテックス分散して使用する方法、(5)マイクロカプセル化して使用する方法などがあるが、このなかでも特に保存性の観点から、マイクロカプセル化して使用する方法が好ましく、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した発色系ではジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化した場合が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用した発色系では電子供与性無色染料をマイクロカプセル化した場合が好ましい。

【0058】マイクロカプセル化の方法としては、従来公知のマイクロカプセルの方法を用いることができる。すなわち、呈色剤、添加剤及びマイクロカプセル壁前駆体を水に難溶または不溶の有機溶剤に溶解し、水溶性高分子の水溶液中に添加しホモジナイザーなどを用いて乳化分散し昇温して、マイクロカプセル壁となる高分子物質を油/水界面に壁膜として形成することにより調整することができる。

【0059】上記有機溶剤としては、酢酸エステル、メ

チレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤及び／又はりん酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系、フェノール系、エーテル系、モノオレフィン系、エポキシ系などが挙げられる。具体例としては、りん酸トリクレジル、りん酸トリオクチル、りん酸オクチルジフェニル、りん酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレフィン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1, 1'-ジトリルエタン、2, 4-ジターシャリアミルフェノール、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコールなどの高沸点オイルが挙げられるが、この中でも特にアルコール系、りん酸エステル系、カルボン酸系エステル系、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが好ましい。更に上記高沸点オイルにヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の炭化防止剤を添加してもよい。また、オイルとしては、特に不飽和脂肪酸を有するものが望ましく、 α -メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。 α -メチルスチレンダイマーには、例えば、三井東圧化学製の商品名「MSD100」等がある。

【0060】水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子が用いられるが、疎水性高分子のエマルジョン又は、ラテックスなどを併用することもできる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチンなどが挙げられ、このなかでも特にカルボキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。疎水性高分子のエマルジョンあるいはラテックスとしては、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などが挙げられる。この時必要に応じて従来公知の界面活性剤等を加えてもよい。マイクロカプセルの壁膜となる高分子物質の

具体例としては、例えばポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。これらのうち特に好ましい壁剤としてはポリウレタン・ポリウレア樹脂である。ポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体をカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子の水溶液に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0061】ここで多価イソシアネート化合物の具体例の一部を以下に示す。例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4, 4', 4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4, 4'-ジメチルフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。また必要に応じ二種類以上の併用も可能である。これらのうち特に好ましいものは分子内にイソシアネート基を三個以上有するものである。

【0062】マイクロカプセル化の方法において、呈色剤、添加剤及びマイクロカプセル壁前駆体を溶解させる有機溶剤としては乳化分散で示したオイルを用いることができる。また水溶性高分子についても同様である。マイクロカプセルの粒径は0.1~1.0 μm が好ましく、更に好ましくは0.2~0.7 μm の範囲である。

【0063】本発明においては耐光性を更に向上させるために以下に示す公知の酸化防止剤を用いることができ、例えばヨーロッパ公開特許第310551号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、ヨーロッパ公

開特許第310552号公報、特開平3-121449号公報、ヨーロッパ公開特許第459416号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開昭63-163351号公報、アメリカ特許第4814262号、特開昭54-48535号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4980275号、特開昭63-113536号公報、特開昭62-262047号公報、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、ヨーロッパ公開特許第309402号公報、ヨーロッパ公開特許第309401号公報等に記載のものが挙げられる。

【0064】更にすでに感熱記録材料、感圧記録材料として公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらのうち酸化防止剤の一部を示すならば、特開昭60-125470号公報、特開昭60-125471号公報、特開昭60-125472号公報、特開昭60-287485号公報、特開昭60-287486号公報、特開昭60-287487号公報、特開昭62-146680号公報、特開昭60-287488号公報、特開昭62-282885号公報、特開昭63-89877号公報、特開昭63-88380号公報、特開昭63-088381号公報、特開平01-239282号公報、特開平04-291685号公報、特開平04-291684号公報、特開平05-188687号公報、特開平05-188686号公報、特開平05-110490号公報、特開平05-1108437号公報、特開平05-170361号公報、特開昭63-203372号公報、特開昭63-224989号公報、特開昭

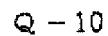
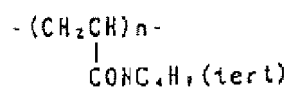
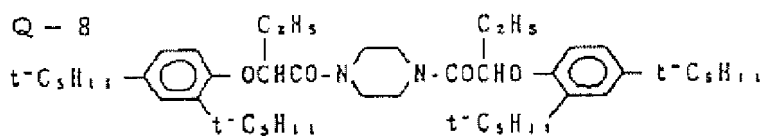
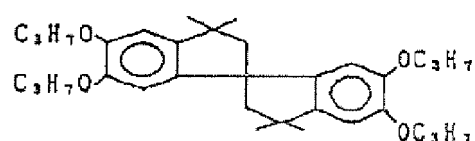
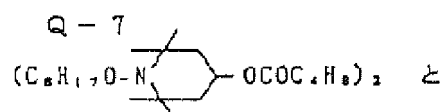
63-267594号公報、特開昭63-182484号公報、特開昭60-107384号公報、特開昭60-107383号公報、特開昭61-160287号公報、特開昭61-185483号公報、特開昭61-211079号公報、特開昭63-251282号公報、特開昭63-051174号公報、特公昭48-043294号公報、特公昭48-033212号公報等に記載の化合物が挙げられる。

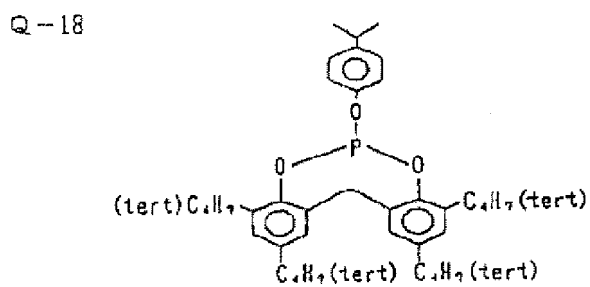
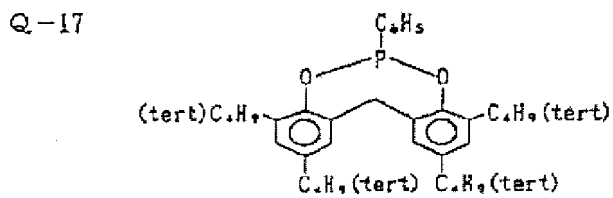
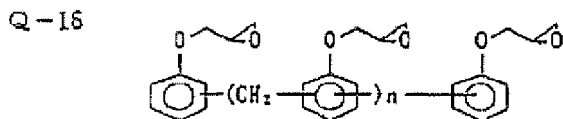
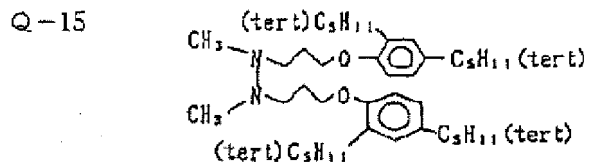
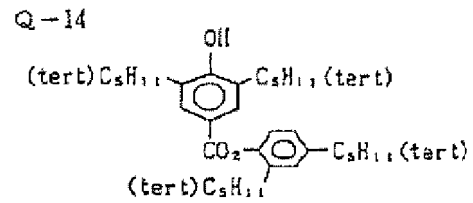
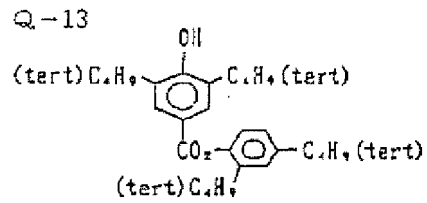
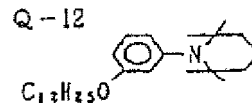
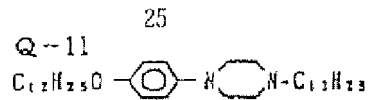
【0065】具体例には6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1, 1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドールが挙げられる。

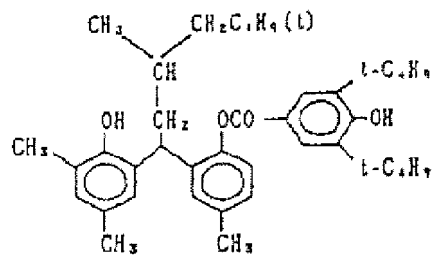
【0066】これら酸化防止剤は、感熱記録層または中間層、光透過率調整層、保護層に添加することができる。これらの酸化防止剤などを組み合わせて使用する場合、例えば具体例(Q-7)、(Q-45)、(Q-46)または化合物(Q-10)と化合物(Q-13)の組合せが挙げられる。

【0067】

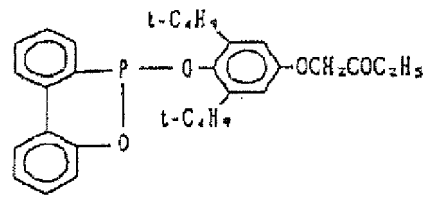
【化4】



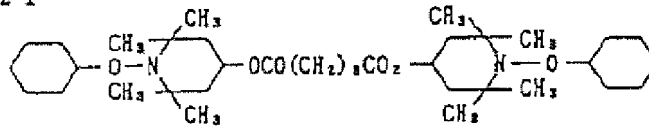


Q-19
27

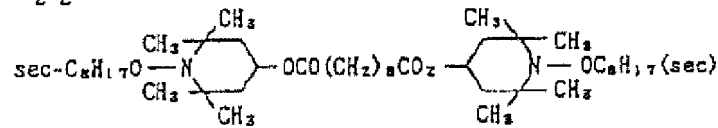
Q-20



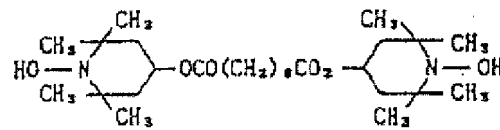
Q-21



Q-22



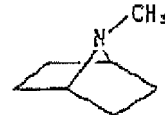
Q-23



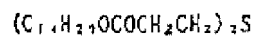
Q-24



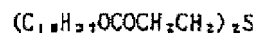
Q-25



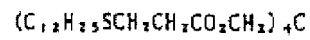
Q-26

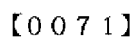
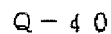
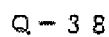
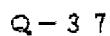
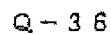
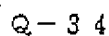
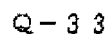
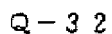
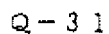
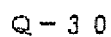


Q-27

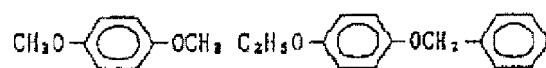


Q-28

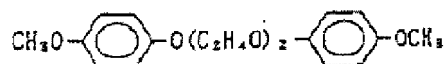




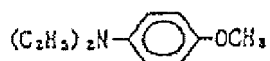
Q-41 31



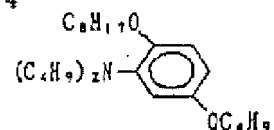
Q-42



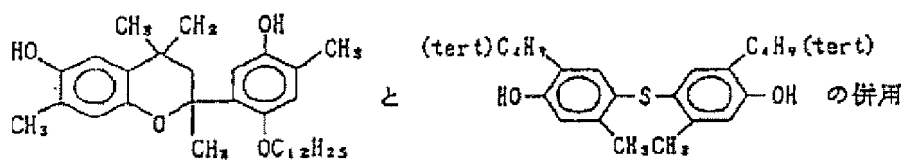
Q-43



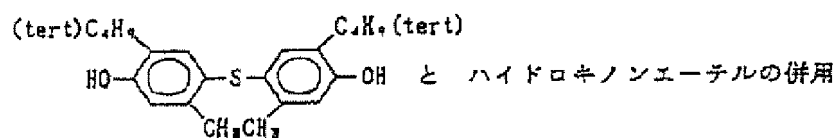
Q-44



Q-45



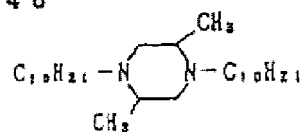
Q-46



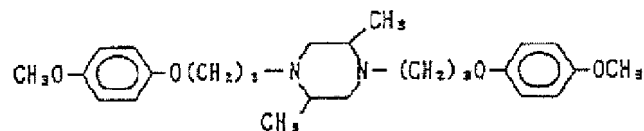
Q-47



Q-48



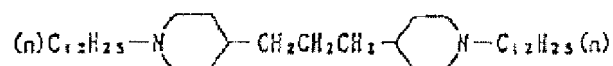
Q-49



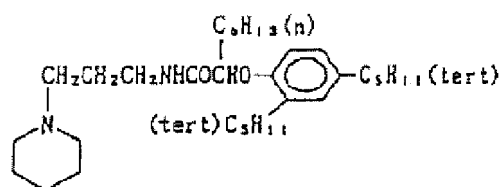
【0072】

【化9】

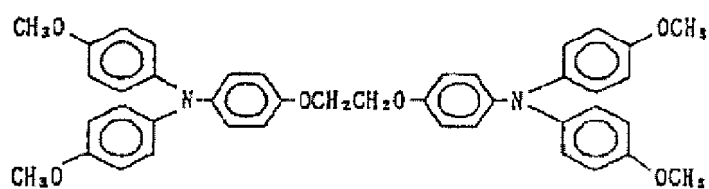
33
Q-50



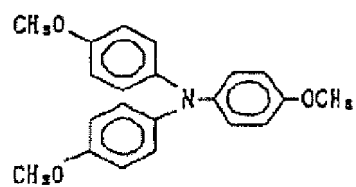
Q-51



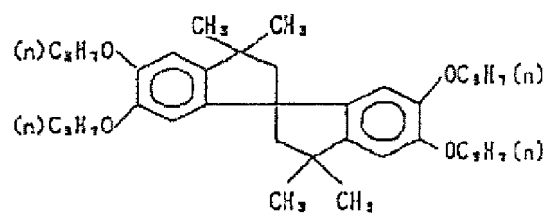
Q-52



Q-53



Q-54

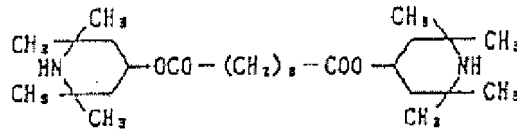


【0073】

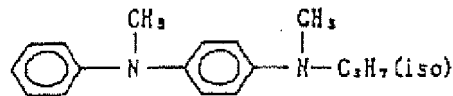
【化10】

35
Q-55

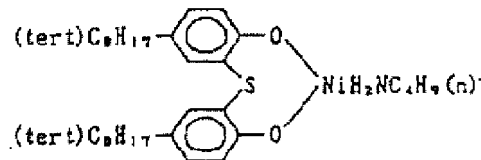
36



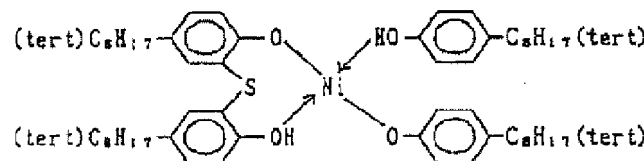
Q-56



Q-57



Q-58



【0074】本発明における支持体としてはプラスチックフィルム、紙、プラスチック樹脂ラミネート紙、合成紙、等を用いることができる。

【0075】モノカラーの感熱記録層は、少なくとも実質的に無色の発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の発色成分Bとを含有する。使用する発色成分A及び発色成分Bは、互いに接触したときに発色反応を生ずる成分であり、これらの組合わせとしては下記(イ)～(ワ)のようなものを挙げるができる。

【0076】(イ) 光分解性ジアゾニウム塩化合物とカ

プラーとの組合せ。

(ロ) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。

(ハ) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀のような有機金属塩とプロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンのような還元剤との組合せ。

(ニ) ステアリン酸第二鉄、ミリスチレン酸第二鉄のよ

30 などのニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウムのようなアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンのような有機キレート剤との組合せ。

(ヘ) 銀、鉛、水銀、ナトリウムの硫酸塩のような重金属硫酸塩と、Na-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素のような硫黄化合物との組合せ。

【0078】(ト) ステアリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、3,4-ヒドロキシテトラフェニルメタンのような芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(チ) 蔞酸塩、蔞酸水銀のような有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコールのような有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(リ) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

【0079】(ヌ) カプロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛のような有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ードデシルチオ尿素のようなチオ尿素誘導体との組合

50

せ。

(ル) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅のような高級脂肪酸重金金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(ヲ) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ワ) ホルマゼン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

【0080】これらの中でも、本発明においては(イ)の光分解性ジアゾニウム塩化合物とカプラーの組合せ、

(ロ)の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組合せ、(ハ)の有機金属塩と還元剤の組合せが好ましく、(イ)及び(ロ)の場合がより好ましく、特に

(イ)の場合が好ましい。

【0081】本発明において、支持体としてラミネート紙等酸素透過率の高いものを用いる場合、酸素遮断層として下塗り層を設け、耐光性を改良することができる。下塗り層には水溶性高分子化合物が用いられる。たとえばポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、スチレン-マレイン酸共重合体、ゼラチン等が挙げられる。

【0082】上記においては、記録材料として感熱記録材料の例を示したが、本発明の記録材料と、感熱記録材料以外にもハロゲン化銀感光材料であって、その感光層側の全塗布乾燥厚みが $15\mu\text{m}$ 以上のものも包含され、この場合にも低温条件下での保存時のひび割れ等を防止することができる。

【0083】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は全て重量部を意味する。

【0084】(実施例1)

(1) 支持体の作製

L B K P 100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300ccまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾重量比で添加し、長網抄紙機により坪量 $100\text{g}/\text{m}^2$ の原紙を抄造、ポリビニルアルコールを $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 絶乾重量で表面サイズし、キャンデラー処理によって密度1.0に調整した。

【0085】上記原紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを樹脂厚 $30\mu\text{m}$ となるようにコーティングしマツト面からなる樹脂層を形成した(この面をウラ面と呼ぶ)。このウラ面のポリエチレン被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム(日産化

学工業(株)製「アルミナゾル100」)/二酸化珪素(日産化学工業(株)製「スノーテックスO」)=1/2(重量比)を水に分散させて乾燥後の重量で $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 塗布した。(これを裏PEラミ品と呼ぶ)

【0086】また、原紙のフェルト面(表面)側にコロナ放電処理を行い、溶融押出機を用いて、二酸化チタン10重量%及び微量の群青を含有した低密度ポリエチレンを樹脂厚 $40\mu\text{m}$ となるように溶融押出コーティングし、光沢面からなる樹脂層を形成した(この面をオモテ面と呼ぶ)。オモテ面のポリエチレン被覆面にコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗りを乾燥後の重量で $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 塗布した。以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色を独立に熱記録し、フルカラーの画像を再現することのできる本発明における感熱記録材料の作製例を示す。

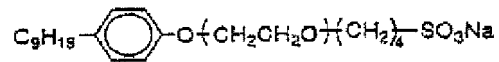
【0087】(2) 下塗り層液の調整

膨潤性合成雲母(コープケミカル社製;「ソマシフME100」)2.5部に対して水97.5部を加え、ダイナミルで分散を行った。これを 40°C のゼラチン5重量%水溶液200部中に添加し、30分間攪拌し、下記界面活性剤-1(5重量%)20部を加えて下塗り層液とした。

【0088】

【化11】

界面活性剤-1



【0089】(3) シアン感熱記録層液の調製

<電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製>

① A液

3-(o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2'-メチルインドール-3-イル)フタリド(電子供与性染料前駆体)5部を酢酸エチル20部に溶解させた後これにアルキルナフタレン(高沸点溶媒)20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物20部を添加して均一に攪拌し、A液を調製した。

② B液

フタル化ゼラチン6重量%水溶液54部にドデシルスルホン酸ナトリウム2重量%水溶液2部を添加してB液を調製した。

【0090】B液にA液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら 50°C に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が $1.2\mu\text{m}$ となるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【0091】<顔色剤乳化分散液の調製>1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン(顔色

剤) 2. 5部、トリクレジルホスフェート0. 3部及びマレイン酸ジエチル0. 1部を酢酸エチル10部中に溶解させた。得られた溶液を、ゼラチンの6重量%水溶液20部及び2重量%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

【0092】<塗布液の調製>先に調製した電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液にSBRラテックス

(住友ノーガタック社製;「SN-307」)をカプセル固形分に対し40重量%添加し、その後前記電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液に対し顕色剤乳化分散液を重量比で1/4となるように混合して、シアン層用塗布液を得た。

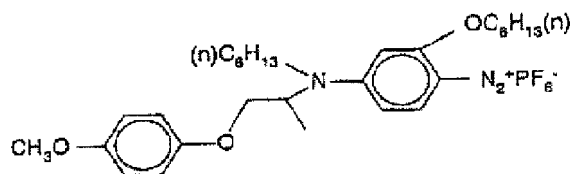
【0093】(4)マゼンタ感熱記録層液の調製

<ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製>下記構造式で示されるジアゾ化合物(1)(365nmの波長の光で分解)2. 0部を酢酸エチル20部に溶解した後、更にアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン1/3の付加物(カプセル壁剤)15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの6重量%水溶液5. 4部とドデシルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合し、攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1. 2μmとなるように3時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0094】

【化12】

ジアゾ化合物(1)

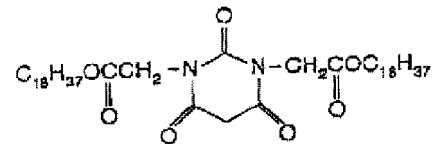


【0095】<カプラー乳化分散液の調製>下記構造式で示されるカプラー(1)2部、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン2部、トリクレジルホスフェート0. 3部及びマレイン酸ジエチル0. 1部を酢酸エチル10部中に溶解した。得られた溶液を、ゼラチンの6重量%水溶液20部とドデシルスルホン酸ナトリウム2重量%の水溶液2部を混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。

【0096】

【化13】

カプラー(1)



【0097】<塗布液の調製>先に調製したジアゾ化合物を含有するカプセル液にSBRラテックス(住友ノーガタック社製;「SN-307」)をカプセル固形分に対し40重量%添加し、その後カプラー乳化液をジアゾ化合物を含有するカプセル液に対し重量比で3/2となるように混合して、マゼンタ層用塗布液を得た。

【0098】(5)イエロー感熱記録層液の調製

<ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製>2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物: 420nmの波長の光で分解)3. 0部を酢酸エチル20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物を15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの6重量%水溶液5. 4部とドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加え、均一に混合した溶液を更に攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径1. 3μmとなるように3時間カプセル化反応を行わせカプセル溶液を得た。

【0099】<カプラー乳化分散液の調製>2-クロロ-5-(3-(2, 4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシ)プロピルアミノ)アセトアセトアニリド2部、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン1部、トリクレジルホスフェート0. 3部及びマレイン酸ジエチル0. 1部を酢酸エチル10部中に溶解し、ゼラチンの6重量%水溶液20部とドデシルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液2部を混合した水溶液中に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

【0100】<塗布液の調製>先に調製したカプラー乳化分散液をジアゾ化合物を含有するカプセル液に対し重量比で3/2となるように混合して、イエロー層用塗布液を得た。

【0101】(6)中間層液の調製

ゼラチン(新田ゼラチン株式会社製;商品名「#750」)15重量%水溶液10部にポリアクリル酸(日本純薬株式会社製;商品名「ジュリマーAC-10L」)の15重量%水溶液3重量部を加えて均一に混合し、中間層液を得た。

【0102】(7)光透過率調整層塗液の調液

下記に示す化合物 1. 5 部、還元剤として R-6 を 0. 5 部、酢酸エチル 6. 0 部及び磷酸トリクレジル 0. 8 部と混合し、十分に溶解した。カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン (7. 5 % 酢酸エチル溶液; 武田薬品社製; 「タケネート D 1 1 0 N」) 3. 0 部をこの溶液に添加し、均一になるように攪拌した。8 重量%のカルボキシ変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製; 「KL-318」) 水溶液 2. 9. 7 部を用意し、先の溶液に添加し、ホモジナイザーにて乳化分散を行った。得られた乳化液を 4. 0 部のイオン交換水に添加し 4. 0 °C で 3 時間攪拌し、カプセル化反応を行わせた。その後、7. 0 部のイオン交換樹脂「アンバーライト MB-03」(オルガノ社製) を添加してさらに 1 時間攪拌を行った。このようにして目的の塗布液を調製した。カプセルの平均粒径は 0. 35 μm であった。

【0103】

(8) 保護層液の調液

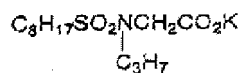
EP130 (7 重量%)	100 g
水	50 g
バリファイン BF21 分散液 (20 重量%)	10 g
界面活性剤-1 (2 重量%)	5 ml
界面活性剤-2 (5 重量%)	5 ml

ただし、「EP130」電気化学工業社製のドデシル変性ポリビニルアルコール、「バリファイン BF21 分散液」は堺化学工業社製の硫酸バリウム超微粒子である。なお、上記界面活性剤-2 は下記構造式で示される。

【0105】

【化15】

界面活性剤-2



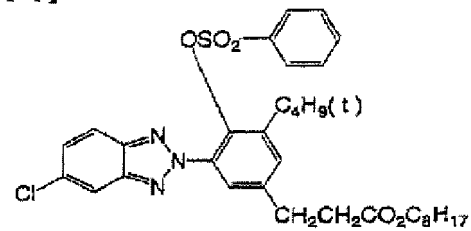
【0106】(9) 感熱記録材料 100 (比較例) の作製

ポリエチレンでラミネートした紙支持体のオモテ面に、支持体から順に、下塗り層液、シアン感熱記録層液、中間層液、マゼンタ感熱記録層液、中間層液、イエロー感熱記録層液、光透過率調整層液、および保護層液となるように多層に塗布し、乾燥して多色感熱記録材料 100 を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、支持体側から順次下塗り層が 1. 0 g/m²、シアン感熱記録層が 6. 1 g/m²、中間層が 1. 0 g/m²、マゼンタ感熱記録層が 7. 8 g/m²、中間層が 1. 0 g/m²、イエロー感熱記録層が 7. 2 g/m²、光透過率調整層が 1. 5 g/m²、および保護層が 1. 2 g/m² とした。

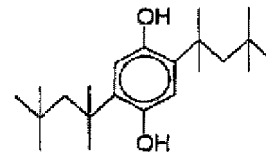
【0107】(10) 感熱記録材料 101 の作製

感熱記録材料 100 の光透過率調整層塗液の調液におい

* 【化14】



R-6



* 【0104】

て、最後に膨潤性合成雲母「ME100」(コープケミカル社製) 2. 5 重量%分散液 (下塗り層液調整液時と同様に分散) を 5. 0 部添加し、かつ該光透過率調整層塗液の塗布量を固形分換算で 1. 7 g/m² とする以外、感熱記録材料 100 の場合と同様にして感熱記録材料 101 を作製した。

30 【0108】(11) 感熱記録材料 102 の作製

感熱記録材料 100 の保護層液の調液において、膨潤性合成雲母「ME100」(コープケミカル社製) の 2. 5 重量%分散液を 4. 0 g 以外感熱記録材料 100 の場合と同様にして感熱記録材料 102 を作製した。

【0109】実施例 1 で得られた感熱記録材料 100 ~ 102 について、以下のようにして評価を行った。

【ひび割れテスト】巾 3 cm、長さ 20 cm にカットした感熱記録材料 (サンプル) を 10 °C、15 % RH の低湿条件下で 1 晩調湿後、連続して曲率半径を変化させる治具に通し、ひび割れの発生した位置を基準線からの距離で表した。この値が小さい程、ひび割れが少ないことを示す。

【0110】【カーリングテスト】10 cm 角にカットした感熱記録材料 (サンプル) を 25 °C、20 % RH の条件下で 4 時間調湿後、水平の板上に置いて両顔部の板からの距離 (mm) の平均値で評価した。この値が小さい程、カーリングが小さいことを示す。以上の結果を表 1 に示す。

【0111】

【表1】

感熱記録材料	ひび割れ	カーリング
100(比較例)	155	42
101(本発明)	42	22
102(本発明)	38	20

【0112】

【発明の効果】以上のように、本発明の記録材料によれば、カーリングを防止しつつ、低温条件下での保存時のひび割れ等を防止することができる。